

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-001736

(43)Date of publication of application : 07.01.1983

(51)Int.Cl. C08L 23/02
C08K 5/52

(21)Application number : 56-098816 (71)Applicant : ADEKA ARGUS CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1981 (72)Inventor : NAKAHARA YUTAKA

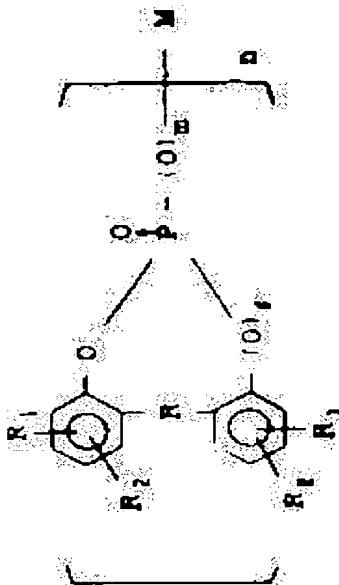
AKUTSU MITSUO
HARUNA TORU
TAKAHASHI MASAYUKI

(54) POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having improved transparency and mechanical strength, by adding a metal salt of a specified cyclic arom. phosphorus compd. to a polyolefin resin.

CONSTITUTION: 0.005W5pts.wt. metal salt of a cyclic arom. phosphorus compd. of the formula (wherein R is a direct bond, S or alkylidene; R₁, R₂ are each H, alkyl, cycloalkyl; I, m are each 0, 1; n is a number corresponding to the valence of metal; M is a metal) and, if necessary, a phenolic antioxidant such as 2,6-di-tert-butyl-p-cresol and a sulfur antioxidant such as pentaerythritol tetraauryl thiopropionate are added to 100pts.wt. polyolefin resin such as PP or PE.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]
[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-1736

⑫ Int. Cl.³
C 08 L 23/02
C 08 K 5/52

識別記号

府内整理番号
6609-4 J
7342-4 J⑬ 公開 昭和58年(1983)1月7日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ポリオレフィン系樹脂組成物

⑮ 特 願 昭56-98816
⑯ 出 願 昭56(1981)6月25日
⑰ 発明者 中原豊
浦和市白幡5丁目2番13号アデ
カ・アーガス化学株式会社内
⑱ 発明者 阿久津光男
浦和市白幡5丁目2番13号アデ
カ・アーガス化学株式会社内

⑲ 発明者 春名徹

浦和市白幡5丁目2番13号アデ
カ・アーガス化学株式会社内

⑲ 発明者 高橋雅之

浦和市白幡5丁目2番13号アデ
カ・アーガス化学株式会社内⑲ 出願人 アデカ・アーガス化学株式会社
東京都荒川区東尾久8丁目4番
1号

⑲ 代理人 弁理士 古谷馨

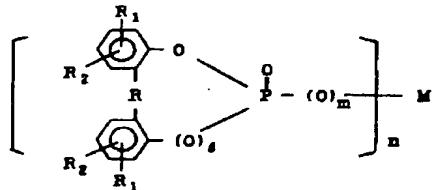
明細書

1 発明の名称

ポリオレフィン系樹脂組成物

2 特許請求の範囲

ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、
下記一般式で示される化合物0.005～5重量部
を添加してなる透明性の改善されたポリオレフィン系樹脂組成物。



(式中、Rは直接結合、或はアリデン基を示し、R₁及びR₂は各々水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を示す。n及びmは0又は1を示し、nは金属の原子価を示し、Mは金属原子を示す。)

3 発明の詳細を説明

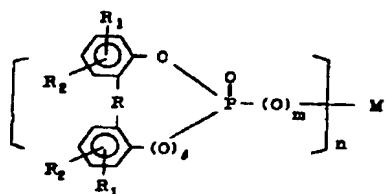
本発明は透明性の改善されたポリオレフィン系樹脂組成物に關し、詳しく述べては芳香族族化合物の金属塩を含有するポリオレフィン系樹脂組成物に關し、更に詳しく述べては、ポリオレフィン系樹脂に環状芳香族族化合物の金属塩を添加することによつて透明性の改善されたポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1及び1,2-ポリブタジエン等の結晶性ポリオレフィン系樹脂は機械的強度が大きく、電気絶縁性がすぐれているなどの利点があり、フィルム、シート、各種成形品の原料樹脂として非常に有用なものである。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は透明性が極めて悪く、このために、その用途は制限されたものとなつてゐた。

かかる欠点を解消するため、従来から種々の透明性改善剤が提案されてゐた。これらの透明性改善剤としては例えば脂肪族及び芳香族ジカルボン酸またはその無水物、芳香族モノカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸のアミン塩、金属塩、

芳香族酸のアルミニウム塩、ジベンジリデンソルビトールなどがあるが、これらの化合物はいずれも効果が不充分であり、更には樹脂の劣化を促進したり機械的強度を低下させたりするものが多く、実用上満足できるものではなかった。また芳香族酸性磷酸エスチルの金属塩は透明性及び機械的強度ともある程度は改善するが、まだまだ不充分であり、フェノール異も実用上問題となつていていた。

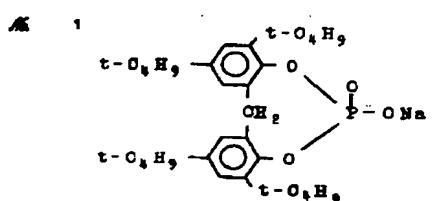
本発明者等はかかる現状に鑑み検討を重ねた結果、ポリオレフイン系樹脂に下記一般式で示される環状芳香族磷酸化合物の金属塩を少量添加することにより樹脂の透明性を大幅に改善し、更に機械的強度をも増大させることを見い出し本発明に到達した。



あげられる。また、シクロアルキル基としてはシクロペンテル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクタル基などがあげられる。また、Mで示される金属原子としてはLi、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、Cr、Bi、Mo、Mn、Fe、Co、Niなどがあげられ、特にLi、Na、KなどのIa族金属及びMg、Ca、Sr、BaなどのIIa族金属が好ましい。

本発明において用いられる上記一般式で示される化合物の具体例を次の表-1に示す。

表-1



特開昭58-1736 (2)
(式中、Rは直接結合、硫黄原子またはアルキリデン基を示し、R₁及びR₂は各々水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を示す。4及び5は0又は1を示し、Rは金属の原子価を示し、Mは金属原子を示す。)

上記一般式で示される芳香族磷酸化合物の金属塩について詳しく述べると、Rで示されるアルキリデン基としては、メチリデン、エチリデン、イソプロピリデン、ブチリデン、ヘキシリデン、オクタリデン、ノニリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロオクタリデンなどがあげられる。

R₁及びR₂で示されるアルキル基としては、メチル、エチル、イソプロピル、エーブチル、イソブチル、第2ブチル、第3ブチル、ローラミル、第5アミル、ヘキシル、ヘプチル、ローオクチル、2-エチルヘキシル、第8オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘptaデシル、オクタデシル基などが

表-2

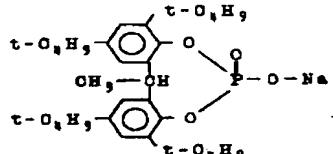


表-3

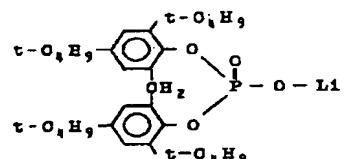


表-4

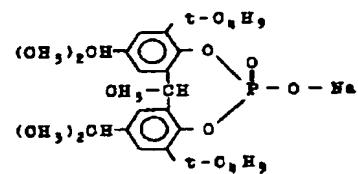
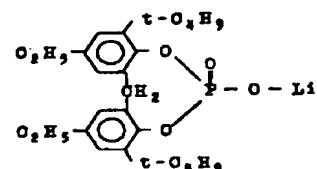
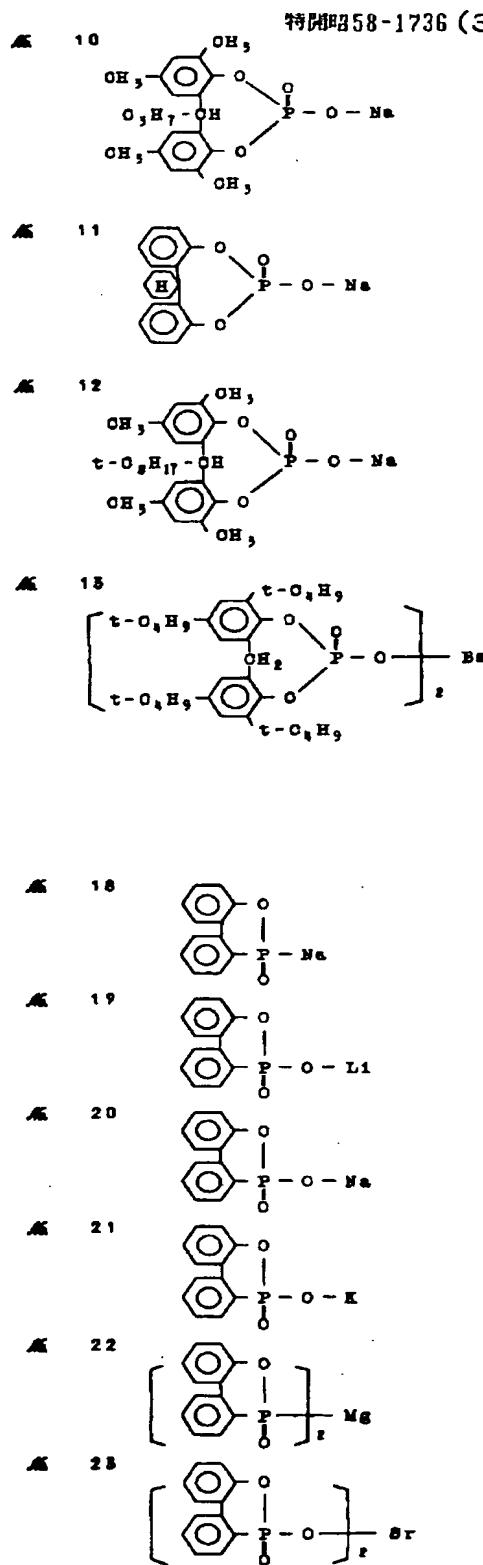
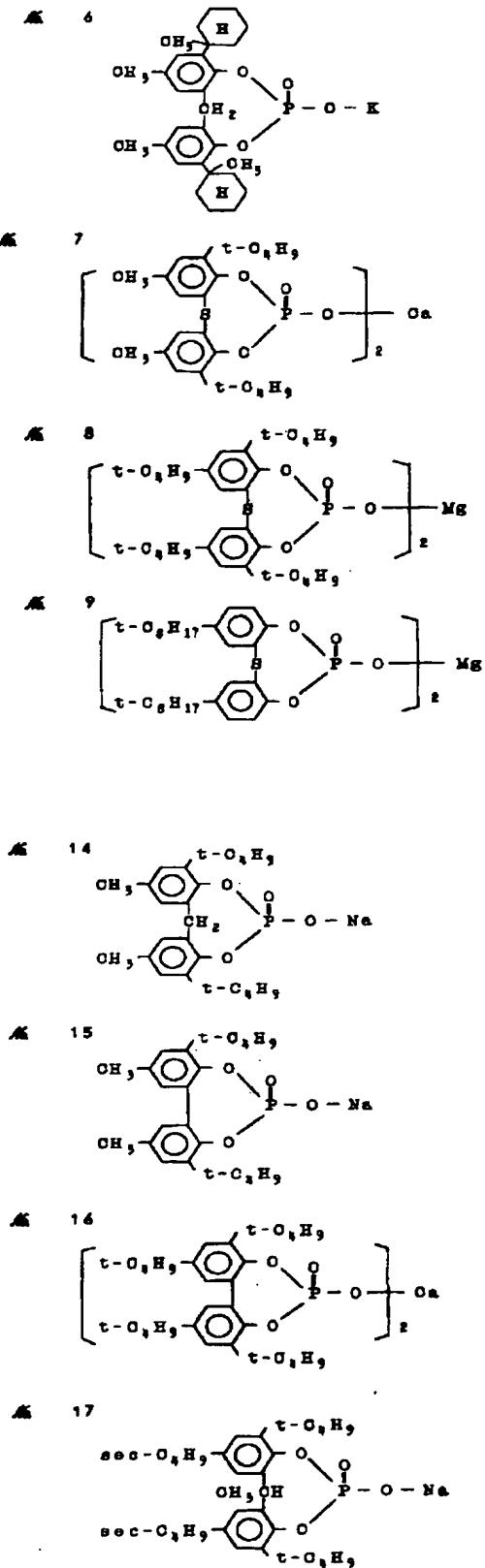
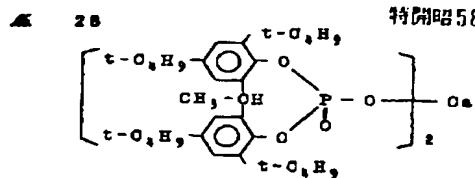
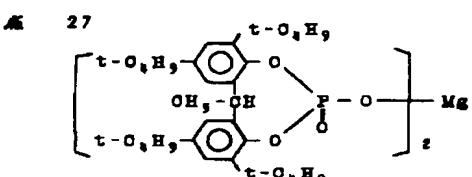
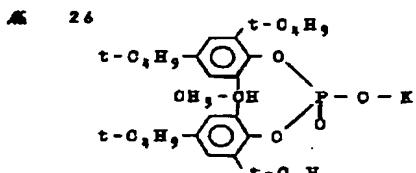
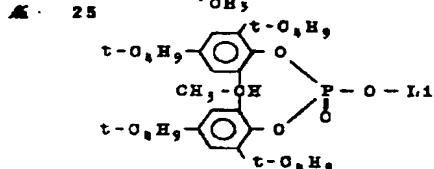
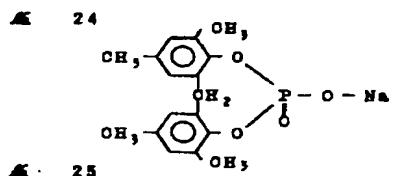


表-5







特開昭58-1736 (4)

本発明において透明性が改善されるポリオレイン系樹脂としては、 α -オレフィンのホモポリマー及びコポリマーがあげられ具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ3-メチルブテン、ポリ4-メチルベンゼン、1,2-ポリブタジエン等のホモポリマー及びエチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-塩化ビニルコポリマー、プロピレン-塩化ビニルコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー等があげられる。

本発明の樹脂組成物は上記ポリオレイン樹脂に前記環状芳香族鉄化合物の金属塩を添加してなるものであり、その添加量は樹脂100重量部に対し0.005~5重量部であり、特に0.01~2重量部が好ましい。

本発明の組成物にさらにフェノール系の酸化防止剤を添加することによつて酸化安定性を改善することができる。これらのフェノール系抗酸化剤としてはたとえば2,6-ジ-第3ブチル-4-クレゾール、ステアリル-13,3-ジ-メチル-4-ヒドロキシベンジル)オクタリコレート、ステアリル- β -(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-ジ-第3ブチルフェニル)プロピオネット、ジステアリル-3,5-ジ-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)オ-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-3-第3ブチル)ベンジルマロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-4-第3ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-ジ-第3ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-(1-メチルシクロヘキシル)クレゾール)、ビス[3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第3ブチルフェニル)ブチリックアンド]グリコール

エステル、4,4'-ブチリデンビス(4-第3ブチル-2-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-3-第3ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-ジ-第3ブチル)フェノキシ-1,3,5,5-トリアジン、4,4'-オビス(6-ブチル-2-クレゾール)などのフェノール類及び4,4'-ブチリデンビス(2-第3ブチル-3-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(例えば組合度2,3,4,5,6,7,8,9,10など)などの多価フェノールの炭酸オリゴエ

ステル類があげられる。

本発明の組成物にさらに硫黄系の抗酸化剤を加えてその酸化安定性の改善をはかることができる。これらの硫黄系抗酸化剤としてはたとえばジラクリル、ジキリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル、オクチル、ラクリル、ステアリルなどのアルキルチオプロピオニ酸の多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアレート)のエステル(例えばベンタエリスリトールテトララクリルチオプロピオネート)があげられる。

本発明の組成物に、さらにホスファイト系の化合物を添加することによつて、耐光性及び耐熱性を改善することができる。このホスファイト系の化合物としては、例えばトリオクチルホスファイト、トリラクリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホ

[4,4'-イソプロピリデンビス(2-第5ブチルフェノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1,5-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(2-第5ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイトなどがあげられる。

本発明の組成物に光安定剤を添加することによつてその耐光性を改善することができる。これらの光安定剤としては、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ヨーオクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-

特開昭58-1736 (5)
スファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルベンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-第5ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタシジホスファイト、テトラ(0_{12~15}混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第5ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-第5ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第5ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ベンタエリスリトールジホスファイト、トリス

ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5',5'-ジ-セ-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、2-セ-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-セ-ブチルフェニル-3,5-ジ-セ-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2,2'-チオビス(4-セ-オクチルフェノール)N1種、[2,2'-チオビス(4-セ-オクチルフェノラート)]-ローブチルアミンN1、(3,5-ジ-セ-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルN1種等のニツケル化合物類、2-シアノ-8-メチル-8-(2-メトキシフェニル)アクリル酸メチル等の置換アクリロニトリル類及びビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート等のビペリジン類があげられる。

その他の必要に応じて、本発明組成物は、重金属不活性化剤、有機錫化合物、可塑剤、エポキシ化合物、顔料、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、

難燃剤、滑剤、加工助剤等を包含させることができる。

以下に本発明の実施例を示す。

実施例 1

未安定化ポリプロピレン樹脂 (Profax 6501) 100 高量部

テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン 0.1

ジラウリルチオジプロピオネート 0.2

試 料 (表-2) 0.2

上記配合物を 180°C で 5 分間ロール混練りし、さらに 180°C, 250 kg/cm² の条件で 5 分間圧縮成形し、その後 60°C まで急冷することにより厚さ 1.0 mm の試片を作成した。

この試片について ASTM D-1003-61 に基づいて、かすみ度 (Haze Value) を求め、また 20°C においての ISO 4 衝撃強度を求めた。その結果を表-2 に示す。

特開昭58-1736 (6)
表 - 2

| 試 料 | かすみ度 (%) | 衝撃強度 (kg·cm/cm ²) |
|------------------------|----------|-------------------------------|
| 比較例 1-1 なし | 8.5 | 7.5 |
| 1-2 p-t-ブチル安息香酸ナトリウム | 6.9 | 10.1 |
| 1-3 p-t-ブチルフェニル磷酸ナトリウム | 5.8 | 15.2 |
| 実施例 1-1 #1 (表-1) | 4.2 | 16.5 |
| 1-2 #2 () | 4.3 | 16.8 |
| 1-3 #3 () | 4.5 | 16.0 |
| 1-4 #4 () | 4.5 | 16.7 |
| 1-5 #5 () | 4.5 | 16.2 |
| 1-6 #6 () | 4.7 | 16.1 |
| 1-7 #10 () | 4.5 | 16.8 |
| 1-8 #11 () | 4.6 | 16.0 |
| 1-9 #12 () | 4.4 | 16.5 |
| 1-10 #14 () | 4.2 | 17.1 |
| 1-11 #15 () | 4.5 | 17.1 |
| 1-12 #17 () | 4.5 | 16.5 |
| 1-13 #18 () | 4.8 | 14.7 |
| 1-14 #19 () | 4.8 | 14.9 |
| 1-15 #20 () | 5.0 | 14.4 |
| 1-16 #21 () | 4.9 | 14.6 |

実施例 2

未安定化ポリプロピレン (Profax 6501) 100 高量部

ステアリル-β-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート 0.1

ジステアリルチオジプロピオネート 0.2

試 料 (表-3) 0.25

上記配合物を押出機にて 5 分間混ぜた後、押出機 (温度 220 ~ 250°C, 回転数 20 rpm) を用いてペレットを作成し、さらにこのペレットを Injection 成型機にて温度 220 ~ 250°C、射出圧 475 kg/cm²、保圧圧 570 kg/cm²、冷却時間 10 ~ 50 sec の条件にて 100 × 4.0 × 1 mm シートを作成した。

このシートを用いて実施例 1 と同様にしてかすみ度及び衝撃強度を測定した。その結果を表-3 に示す。

表 - 3

| 試 料 | かすみ度 (%) | 衝撃強度 (kg·cm/cm ²) |
|----------------------------|----------|-------------------------------|
| 比較例 2-1 なし | 7.9 | 7.8 |
| 2-2 2,4-ジ-セ-ブチルフェニル磷酸ナトリウム | 5.8 | 11.2 |
| 実施例 2-1 #1 (表-1) | 4.0 | 15.8 |
| 2-2 #7 () | 4.5 | 15.5 |
| 2-3 #8 () | 4.6 | 15.5 |
| 2-4 #9 () | 4.6 | 15.9 |
| 2-5 #15 () | 4.8 | 14.8 |
| 2-6 #14 () | 4.1 | 16.0 |
| 2-7 #16 () | 4.4 | 15.7 |
| 2-8 #20 () | 4.8 | 14.2 |
| 2-9 #22 () | 4.8 | 14.5 |
| 2-10 #23 () | 4.8 | 14.5 |
| 2-11 #24 () | 4.5 | 15.2 |

実施例 3

| | | |
|------------------------------------|-----|-----|
| 市販ポリエチレン(ミラソンR60-25H 一般包装フィルム用) | 100 | 重量部 |
| 4,4'-オオビス(3-メチル-6-フェニルブチルフェノール) | 0.1 | |
| 試 料 (表-4) | 0.2 | |

上記配合物を160℃で5分間ロール混練りし、さらに160℃、200kg/cm²の条件で5分間圧縮成型し、その後60℃まで急冷して1.0mmの試片を作成した。

この試片についてASTMD-1005-61に基づいてかすみ度を求めた。その結果を表-4に示す。

表 - 4

| 番 | 試 料 | かすみ度(%) |
|---------|------------------------------|---------|
| 比較例 3-1 | なし | 78 |
| 3-2 | 2,4-ジ- <i>t</i> -ブチルエニル焼酸Mg粉 | 56 |
| 実施例 3-1 | ▲ 1 (表-1) | 41 |
| 3-2 | ▲ 4 () | 43 |
| 3-3 | ▲ 8 () | 45 |
| 3-4 | ▲ 14 () | 42 |
| 3-5 | ▲ 17 () | 48 |
| 3-6 | ▲ 20 () | 49 |

実施例 5

結晶化度35%、1,2結合量9.6%のシンジオオクチタ-1,2-ポリブタジエン(JBR RB T814)100重量部に対し、試料化合物0.2重量部を加え、実施例1と同様にして厚さ1mmのシートを作成し、かすみ度を測定した。

その結果を次の表-6に示す。

表 - 6

| 番 | 試 料 | かすみ度(%) |
|---------|------------------------|---------|
| 比較例 5-1 | なし | 54.8 |
| 5-2 | p- <i>t</i> -ブチル安息香酸▲L | 44.2 |
| 実施例 5-1 | ▲ 1 (表-1) | 14.9 |
| 5-2 | ▲ 5 () | 12.6 |
| 5-3 | ▲ 8 () | 18.6 |
| 5-4 | ▲ 15 () | 14.5 |
| 5-5 | ▲ 16 () | 17.5 |
| 5-6 | ▲ 18 () | 19.8 |
| 5-7 | ▲ 20 () | 22.5 |

特開昭58-1736(7)

実施例 4

| | | |
|---|------|-----|
| ポリブテン-1(フィルムグレートMI 2.0) | 100 | 重量部 |
| テトラキス[メチレン-3-(5,5-ジ-3-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン | 0.1 | |
| ジステアリルオオジプロピオネート | 0.2 | |
| 試 料 (表-5) | 0.25 | |

上記配合物を150℃で5分間ロール混練りした後、160℃、200kg/cm²の条件で5分間圧縮成型し、その後60℃まで急冷することにより厚さ1.0mmの試片を作成した。

この試片についてASTMD-1005-61に基づきかすみ度(%)を求めた。その結果を表-5に示す。

表 - 5

| 番 | 試 料 | かすみ度(%) |
|---------|-------------------------|---------|
| 比較例 4-1 | なし | 86 |
| 4-2 | p- <i>t</i> -ブチルエニル焼酸▲a | 49 |
| 実施例 4-1 | ▲ 1 (表-1) | 57 |
| 4-2 | ▲ 7 () | 60 |
| 4-3 | ▲ 14 () | 56 |
| 4-4 | ▲ 16 () | 60 |
| 4-5 | ▲ 28 () | 63 |

実施例 6

| | | |
|----------------------------------|-----|-----|
| 市販 LLDPE(ULT ZEX 2020L フィルム用) | 100 | 重量部 |
| 試 料 (表-7) | 0.2 | |

上記配合物を140℃で5分間ロール混練りした後、150℃、200kg/cm²の条件で5分間圧縮成型し、その後60℃まで急冷することにより厚さ1.0mmの試片を作成した。

この試片についてASTMD-1005-61に基づきかすみ度(%)を求めた。その結果を表-7に示す。

表 - 7

| 番 | 試 料 | かすみ度(%) |
|---------|-------------------------|---------|
| 比較例 6-1 | なし | 82 |
| 6-2 | p- <i>t</i> -ブチルエニル焼酸Mg | 61 |
| 実施例 6-1 | ▲ 1 (表-1) | 50 |
| 6-2 | ▲ 2 () | 51 |
| 6-3 | ▲ 8 () | 58 |
| 6-4 | ▲ 10 () | 55 |
| 6-5 | ▲ 16 () | 52 |